

Verfahren zur Regeneration von phosphorbelasteten Denox-Katalysatoren

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Regeneration von
5 phosphorbelasteten Denox-Katalysatoren.

Bei der Stromerzeugung unter Verwendung fossiler Brennstoffe entstehen
zwangsläufig Abgase, die neben Flugstaub vor allen Dingen Stickoxide
und Schwefeldioxide als umweltschädigende Verbindungen enthalten. Die
10 Abgase müssen daher, soweit wie möglich, von diesen Verbindungen
gereinigt werden, bevor sie an die Außenwelt abgegeben werden können,
d.h. mit anderen Worten, daß sowohl eine Entschwefelung wie auch eine
Entstickung und eine Entfernung von Flugstaub durch Filter notwendig
sind. Die Entschwefelung wird nach unterschiedlichen Verfahren
15 durchgeführt, wobei aber im wesentlichen das bei der Verbrennung
entstehende SO_2 zu SO_3 oxidiert, dann in Alkalilösung adsorbiert und
schließlich meist in der Form von Gips entfernt wird. Parallel dazu wird die
Entstickung durchgeführt, wobei Stickstoffmonoxid mit Ammoniak und
Luftsauerstoff zu elementarem Stickstoff und Wasser umgesetzt wird bzw.
20 Stickstoffdioxid ebenfalls mit Ammoniak und Luftsauerstoff zu
elementarem Stickstoff und Wasser reagiert. Diese Reaktion erfordert
Katalysatoren, die als sogenannte Denox-Katalysatoren bezeichnet
werden. Es handelt sich dabei um Katalysatoren unterschiedlicher Form
wie solche mit Glasfaserkörper oder um Waben- bzw. Plattenkatalysatoren
25 auf der Basis von Titandioxid, die als aktive Komponenten die Oxide
verschiedener Übergangsmetalle wie Vanadin, Molybdän bzw. Wolfram
enthalten.

Derartige Katalysatoren lassen, je nachdem, welcher Brennstoff in dem
30 Kraftwerk eingesetzt wird, nach Betriebsstunden beispielsweise in der

Größenordnung von 30.000 Stunden in ihrer Lebensdauer nach, was einerseits bedingt ist durch Auflage von bzw. Verstopfung der Durchgänge durch Flugasche, andererseits aber auch durch Ausbildung von Sperrschichten durch das bei der im Zuge der Entstickung durch Restammoniak gebildete Ammoniumsulfat und außerdem durch eine Vergiftung der aktiven Zentren durch in der Abluft enthaltene Elemente bzw. Verbindungen wie beispielsweise Arsen, Phosphor usw.

Ein spezielles Problem stellt die Leistungsminderung von Denox-Katalysatoren durch Phosphorverbindungen dar. Bei Verwendung von Kohle als Brennstoff muß berücksichtigt werden, daß Kohle je nach Alter und Herkunft eine nicht unbeträchtliche Menge mineralischer Bestandteile aufweisen kann, wobei ein Teil dieser Verbindungen als Katalysatorgifte wirken wie beispielsweise Eisen, Arsen, Phosphor, Thallium, Antimon, Chrom usw. Der Gehalt an Phosphor, elementar oder in der Form von Phosphorpentoxid, kann, bezogen auf die Gesamtmenge der mineralischen Bestandteile der Kohle im Bereich von etwa 0,5 bis 1 Gew.-% liegen.

Phosphorverbindungen, die sich im Rauchgas befinden, setzen sich im Katalysator auf den Oberflächen nicht nur mechanisch fest, sondern gehen auch chemische Reaktionen mit den aktiven Bestandteilen ein und führen dadurch zu einer Verringerung der Leistung von Denox-Katalysatoren.

Die Entfernung von Metallen aus Denox-Katalysatoren unter Beibehaltung von Struktur und Aktivität des Katalysators wird beispielsweise in der DE 43 00 933 beschrieben, wobei bei diesem Verfahren zwei verschiedene Gasphasen eingesetzt werden. Dieses Verfahren ist aber nicht geeignet, andere Schadstoffe aus dem Katalysator zu entfernen. Alle bisher

bekannten Verfahren zur Regeneration von Denox-Katalysatoren, die mit Reaktionsflüssigkeiten arbeiten, wie beispielsweise EP 0 910 472, US 6,241,826, DE 198 05 295, DE 43 00 933, EP 0 472 853, US 4,914,256 können Phosphor nicht spezifisch entfernen, d.h. mit anderen Worten, daß es bislang keine Möglichkeit gibt, Katalysatorstörungen, die auf Phosphor zurückzuführen sind, zu behandeln. Aufgabe der Erfindung ist es daher, ein Verfahren zu entwickeln, welches die spezifische Entfernung von Phosphor aus Denox-Katalysatoren ermöglicht.

10 Zur Lösung der Aufgabe wird daher ein Verfahren vorgeschlagen, bei dem der Katalysator zuerst mit einer wäßrigen Lösung von Alkali aus der Gruppe der Erdalkalien, Ammonium oder organischen Amine und daran anschließend mit einer wäßrigen Lösung einer anorganischen oder organischen Säure behandelt wird.

15 Mit diesem Verfahren kann eine Leistung der Katalysatoren wiedergewonnen werden, die im Vergleich zu fabrikneuen Katalysatoren im gleichen Bereich oder sogar darüber liegt.

20 Überraschenderweise wurde festgestellt, daß durch die aufeinander folgende Einwirkung von wäßrigen Alkali und wäßriger Säure nicht nur eine weitestgehende Eliminierung von Phosphorverbindungen möglich ist, sondern daß im Zuge dieser Behandlung auch andere Katalysatorgifte entfernt werden wie beispielsweise Arsen, Thallium usw.

25 Da die zu regenerierenden Katalysatoren aus verschiedenen Kraftwerken stammen, die Kohlen unterschiedlicher Herkunft und Qualität als Brennstoff einsetzen, ist vor der Regeneration eine Analyse der chemischen Zusammensetzung des Katalysators und seines Verschmutzungsgrades unbedingt notwendig. Anhand der Analysenwerte

30

und der Gehalte an störenden Phosphorverbindungen ist es für den Fachmann ohne weiteres möglich, die benötigten Konzentrationen an Reaktionsflüssigkeiten und evtl. Vor- und Nachbehandlungsschritte im Vorwege zu bestimmen und an die jeweilige Lage anzupassen.

5

In der Regel weisen Katalysatoren, die regeneriert werden müssen, eine starke Staubbelastung auf, so daß sich eine mechanische Vorbehandlung zur Entfernung von Flugasche von den Katalysatoroberflächen bzw. – durchgängen beispielsweise durch Einsatz von Industriestaubsaugern oder Preßluft meist als notwendig erwiesen hat. Für den Fall, daß die Katalysatoren eine starke Sperrschicht aus Salzen wie Ammoniumsulfat, das durch die Umsetzung zwischen SO_3 und dem sogenannten Ammoniakchlupf entsteht, aufweisen, kann noch eine Behandlung mit Wasser erfolgen, um diese Sperrschichten abzulösen.

15

Die Katalysatoren werden dann in eine Reaktionslösung eingebracht, die im wesentlichen eine wäßrige Lösung darstellt aus einer anorganischen oder organischen Base. Der Einsatz von starken Basen zur Regeneration von Katalysatoren wie Natron- oder Kalilauge ist an und für sich bekannt, aber hier hat sich überraschenderweise gezeigt, daß die Eliminierung von Phosphorverbindungen am besten durch Einsatz von mittelstarken Basen zu bewerkstelligen ist. Vorzugsweise werden daher Oxide oder Hydroxide der Erdalkalimetalle oder Ammoniumhydroxid oder organische Basen mit einem pk-Wert zwischen etwa 2,5 bis 5,5 eingesetzt. Anstelle der Oxide bzw. Hydroxide können auch alkalisch reagierende Salze zum Einsatz kommen wie Carbonate, Tartrate, Oxalate, Acetate usw., wobei die Wahl der konkret eingesetzten Verbindung von ihrer Wasserlöslichkeit und den Kosten eines solchen Produktes bestimmt wird.

25

Nach der Behandlung mit der alkalischen Reaktionslösung werden die Katalysatoren in einem weiteren Schritt einer Säurebehandlung unterzogen, um überschüssiges Alkali zu entfernen und die katalytisch wirksamen Zentren des Katalysators zu aktivieren. Als Säuren werden vorzugsweise anorganische Säuren eingesetzt wie Phosphorsäure, schwefelige Säure bzw. organischen Säuren wie Ameisensäure, Essigsäure, Chloressigsäure, Zitronensäure, Oxalsäure, Weinsäure oder Benzolsulfonsäure oder Sulfanylsäure, wobei die Wahl im wesentlichen wieder von der Verfügbarkeit und den Kosten für derartige Verbindungen abhängt.

Beiden Lösungen werden vorzugsweise Tenside zugesetzt, um die Benetzbarkeit der Katalysatoroberflächen und das Eindringen der Reaktionsflüssigkeiten in die Poren des Katalysators zu verbessern. Der Zusatz an anionischen, kationischen, amphoteren, nichtionischen oder zwitterionischen Tensiden liegt in der Regel im Bereich zwischen 0,01 bis 0,1 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtlösung.

Bei der Durchführung des Verfahrens wird das Katalysatormodul – ggf. nach mechanischer Vorreinigung – in die Reaktionslösung eingetaucht, in der es je nach Verschmutzungsgrad und zusätzlicher Behandlung während einer Zeitspanne von 5 Minuten bis etwa 24 Stunden verbleiben kann. Um die Behandlungszeit abzukürzen, kann die Temperatur der Lösung, die im Prinzip zwischen Umgebungstemperatur und höheren Werten bis 100°C liegen kann, erhöht werden, und zwar vorzugsweise auf 60°C.

Außerdem kann die Behandlungszeit sowohl bei der alkalischen als auch bei der sauren Reaktionslösung dadurch abgekürzt und die Effektivität der Behandlung erhöht werden, daß entweder das Katalysatormodul selbst

bewegt wird oder dadurch, daß die Reaktionsflüssigkeit regelmäßig bewegt wird, wobei letzteres in einfacher Weise durch Rührwerke oder Tauchpumpen bewerkstelligt werden kann. Wenn der Katalysator bewegt werden soll, sollte dies vorzugsweise in Längsrichtung der Kanäle im Wabenkatalysator oder in Längsrichtung der Platten als Hubbewegung geschehen, die beispielsweise dadurch erzeugt werden kann, daß das Modul an einen Kran angehängt und entsprechend bewegt wird.

Die Bearbeitungszeit kann weiterhin dadurch verkürzt werden, daß das Modul niederfrequenten Schwingungen der Reaktionsflüssigkeiten oder Ultraschall ausgesetzt wird, wobei der Niederfrequenzbereich im Bereich von 50 bis 1000 Hz liegt und die Frequenz des Ultraschalls 10.000 bis 100.000 Hz, vorzugsweise 20.000 bis 50.000 Hz beträgt. Die Behandlung mit Ultraschall führt zu einer lokalen Wellenbewegung der Flüssigkeit an der Katalysatoroberfläche und zur Ausbildung von Kavitationen, durch die Ablösung evtl. noch vorhandener Sperrschichten und die Ablösung von Phosphor- und anderen Verbindungen von der Keramik und damit die Freilegung von aktiven Zentren begünstigt werden.

Als besonders günstige Arbeitsvariante hat sich ein dreiteiliges Verfahren erwiesen, bei dem das Katalysatormodul einer primären Behandlung mit der alkalischen Reaktionsflüssigkeit, vorteilhafterweise unter Bewegung des Moduls oder der umgebenden Flüssigkeit und vorteilhafterweise mit Hub- oder Rührbewegungen unterzogen wird und daß das Modul dann in ein Ultraschallbecken überführt wird, wobei es in eine Reaktionslösung gleicher Zusammensetzung eingetaucht und beschallt wird. Die verunreinigte Reaktionsflüssigkeit im ersten Becken kann dann je nach Verschmutzungsgrad entweder weiter verwendet oder durch Filtration gereinigt werden. Nach der Ultraschallbehandlung wird das Katalysatormodul aus dem Beschallungsbecken entfernt und in ein

weiteres Be...n mit saurer Lösung eingetaucht und hier ebenfalls wieder bewegt, ggf. zusammen mit der Reaktionsflüssigkeit, die auch bewegt werden kann. Das Modul wird dann mehrfach mit Wasser gespült und schließlich getrocknet, beispielsweise durch Heißluft mit 50 bis 400°C.

5

Da die als Aktivatoren bzw. aktive Zentren wirkenden Übergangsmetalloxide sowohl in Alkalien wie auch in Säuren bis zu einem gewissen Grade löslich sind, sollte zum Ende der Behandlung eine weitere Analyse zur Bestimmung des Gehaltes an Übergangsmetallen
10 erfolgen. Falls der Austrag während der Regeneration zu einer Reduzierung des Gehaltes an Übergangsmetallen geführt hat, kann umgehend eine Nachimprägnierung auf den gewünschten Gehalt durch Zusatz einer entsprechenden wäßrigen Lösung und einer anschließenden Trocknung erfolgen.

15

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren ist es möglich, Denox-Katalysatoren, die aufgrund einer Akkumulation von Phosphor- und anderen Metall- oder Metalloidverbindungen in der Aktivität reduziert sind, wieder vollständig zu regenerieren, und zwar bis zu einer Aktivität, die
20 fabrikneuen Katalysatoren entspricht oder sogar etwas darüber liegt. Durch das erfindungsgemäße Verfahren zur Entfernung von Phosphorverunreinigungen werden in den gleichen Arbeitsschritten auch einige andere Metall- bzw. Metalloidverbindungen mit entfernt. Die Erfindung wird im folgenden anhand der Beispiele näher erläutert:

25

Die Erfindung wird nun anhand der Beispiele näher erläutert:

Beispiel 1

Der von Flugasche befreite Katalysator mit einem Gehalt an Phosphor von 3 g/kg wird auf eine 1,5 n $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ -Lösung mit einem Tensidzusatz bei einer Temperatur von 20°C eingestellt. Die Reaktionslösung wird mittels Tauchpumpe im Behälter umgepumpt. Der Katalysator verbleibt 15
5 Stunden in dem Behälter mit der Reaktionslösung. Nach Ablauf der Reaktionszeit wird der Katalysator aus dem Behälter entnommen und weiterbehandelt.

Beispiel 2

10

Der von Flugasche befreite Katalysator mit einem Gehalt an Phosphor von 5g/kg wird in eine 2,0 n $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ -Lösung mit Tensidzusatz bei einer Temperatur von 60°C eingestellt. Der Katalysator verbleibt 0,5 Stunden in dem Behälter mit der Reaktionslösung. Nach Ablauf der Reaktionszeit
15 wird der Katalysator aus dem Behälter entnommen und weiterbehandelt.

Beispiel 3

Der von Flugasche befreite Katalysator mit einem Gehalt an Phosphor von 5g/kg wird in eine 2,5 n Ammoniumcarbonatlösung mit Tensidzusatz bei
20 einer Temperatur von 20°C eingestellt. Die Reaktionslösung wird mittels Tauchpumpe im Behälter umgepumpt. Der Katalysator verbleibt 15 Stunden in dem Behälter mit der Reaktionslösung. Nach Ablauf der Reaktionszeit wird der Katalysator aus dem Behälter entnommen und
25 weiterbehandelt.

Beispiel 4

Der von Flugasche befreite Katalysator mit einem Gehalt an Phosphor von 5g/kg wird in eine 2 n Calciumacetat-Lösung bei einer Temperatur von
30

60°C eingestellt. Der Katalysator wird durch einen Hubmechanismus im Behälter bewegt. Gleichzeitig erfolgt eine Ultraschallbehandlung mit einer Energiedichte von 3 W/l. Der Katalysator verbleibt 0,3 Stunden in dem Behälter mit der Reaktionslösung. Nach Ablauf der Reaktionszeit werden
5 die Katalysatormodule dem Reaktionsbecken entnommen, mehrfach mit Wasser, vorzugsweise als Kaskadenspülung, gespült und anschließend mit Heißluft getrocknet.

Beispiel 5

10

Der von Flugasche befreite Katalysator mit einem Gehalt an Phosphor von 5g/kg wird in eine gesättigte Calciumhydroxidlösung bei einer Temperatur von 60°C eingestellt. Der Katalysator wird durch einen Hubmechanismus im Behälter bewegt. Gleichzeitig erfolgt eine Ultraschallbehandlung mit
15 einer Energiedichte von 3 W/l. Der Katalysator verbleibt 0,3 Stunden in dem Behälter mit der Reaktionslösung. Nach Ablauf der Reaktionszeit werden die Katalysatormodule dem Reaktionsbecken entnommen und in ein wäßriges Neutralisationsbad, welches Oxalsäure enthält, eingetaucht. In dieser Neutralisationslösung verbleibt das Katalysatormodul 2 Stunden.
20 Anschließend wird der Katalysator mehrfach mit Wasser, vorzugsweise als Kaskadenspülung, gespült und anschließend mit Heißluft getrocknet.

Beispiel 6

25

Der von Flugasche befreite Katalysator mit einem Gehalt an Phosphor von 5g/kg wird in eine 2 n Ammoniumcarbonatlösung bei einer Temperatur von 20°C eingestellt. Der Katalysator verbleibt 15 Stunden in der Reaktionslösung. Die Reaktionslösung wird mittels Tauchpumpe im Behälter umgepumpt. Anschließend wird der Katalysator in eine 2 n
30 Ammoniumcarbonatlösung bei einer Temperatur von 60°C eingestellt. Der

- Katalysator wird durch einen Hubmechanismus im Behälter bewegt. Gleichzeitig erfolgt eine Ultraschallbehandlung mit einer Energiedichte von 3 W/l. Der Katalysator verbleibt 0,3 Stunden in dem Behälter mit der Reaktionslösung. Nach Ablauf der Reaktionszeit werden die
- 5 Katalysatormodule dem Reaktionsbecken entnommen und in ein wäßriges Neutralisationsbad, welches Oxalsäure enthält, eingetaucht. In dieser Neutralisationslösung verbleibt das Katalysatormodul 2 Stunden. Anschließend wird der Katalysator mehrfach mit Wasser, vorzugsweise als Kaskadenspülung, gespült und anschließend mit Heißluft getrocknet.
- 10 Nach dem Trocknen wird der Katalysator in eine wäßrige Lösung eines Vanadiumsalzes, welche 6,75 g/l Vanadium enthält, bei einer Temperatur von 20°C eingebracht und verbleibt darin 0,5 Stunden. Anschließend wird der Katalysator mit Heißluft getrocknet.

15

20

25

30

Patentansprüche

1. Verfahren zur Regeneration von Denox-Katalysatoren mit verimderter
5 Aktivität aufgrund von Akkumulation von Phosphor und
Phosphorverbindungen, dadurch gekennzeichnet, daß die
Katalysatoren mit einer im wesentlichen wäßrigen Lösung von
wasserlöslichen alkalisch reagierenden Erdalkalisalzen,
Ammoniumhydroxid oder alkalisch reagierenden Ammoniumsalzen
10 oder wasserlöslichen organischen Aminen mit einem pk zwischen
etwa 2,5 bis 5,5 behandelt und überschüssiges Alkali durch eine
nachfolgende Behandlung mit anorganischen oder organischen
Säuren neutralisiert wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß
15 Erdalkalihydroxide oder wasserlösliche Salze wie Acetate, Carbonate
oder Oxalate, Ammoniumacetat, -carbonat, -oxalat oder Amine,
insbesondere Methylamin eingesetzt werden.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß
20 nach der Alkalibehandlung eine Neutralisation des Restalkali durch
Bildung wasserlöslicher Salze organischer oder anorganischer Säuren
erfolgt, insbesondere durch Phosphorsäure, schwefelige Säure oder
Oxalsäure, Zitronensäure, Malonsäure, Ameisensäure, Essigsäure,
Weinsäure, Chloressigsäuren, Benzolsulfonsäure oder Sulfanylsäure.
4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß
25 sowohl der alkalischen als auch der sauren Behandlungslösung
anionische, kationische, amphotere, nichtionische oder zwitterionische
Tenside zugesetzt werden.
5. Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß
Tenside in Mengen von 0,01 bis 0,1 Gew.-% eingesetzt werden.

6. Verfahren nach Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Behandlung mit der alkalischen Reaktionslösung bei Temperaturen von Umgebungstemperatur bis 100°C erfolgt.
7. Verfahren nach Anspruch 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator in der Reaktionslösung während der Einwirkungszeit der alkalischen oder sauren Lösung bewegt und/oder daß die sauren oder alkalischen Reaktionslösungen in Bewegung gehalten werden.
8. Verfahren nach Anspruch 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator durch Hub bewegt und/oder die Reaktionslösungen durch Rühren oder Umpumpen in Bewegung gehalten werden.
9. Verfahren nach Anspruch 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß in der Reaktionslösung zusätzlich eine Behandlung mit niederfrequenten Schwingungen oder Ultraschall erfolgt.
10. Verfahren nach Anspruch 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die niederfrequenten Schwingungen mit 20 bis 1.000 Hz und Ultraschall mit 10.000 bis 100.000 Hz, vorzugsweise von etwa 20.000 bis 50.000 Hz eingesetzt werden.
11. Verfahren nach Anspruch 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Behandlung mit der alkalischen Reaktionslösung und die Ultraschallbehandlung in getrennten Becken nacheinander durchgeführt werden.
12. Verfahren nach Anspruch 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator einer mechanischen Vorbehandlung zur Entfernung von Flugstaub und/oder einer Vorbehandlung mit Wasser unterzogen wird.
13. Verfahren nach Anspruch 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator nach der Behandlung mit der Säurelösung mit Wasser gespült und getrocknet wird.
14. Verfahren nach Anspruch 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß ggf. nach dem Trocknen eine Nachimprägnierung mit wasserlöslichen Verbindungen der Aktivatorenelemente durchgeführt wird.

15. Regenerierter Denox-Katalysator, dadurch gekennzeichnet, daß er einem Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 14 unterzogen wurde.

5

10

15

20

25

30